

**Patentanmeldung****Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG****Verfahren zur Herstellung eines Quarzglastiegels**

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Quarzglastiegels, indem ein Tiegelbasiskörper mindestens teilweise mit einer Innenschicht versehen wird, in welcher unter Einsatz eines Kristallisationspromotors eine Cristobalitbildung herbeigeführt wird.

10

Derartige Quarzglastiegel werden beispielsweise zur Aufnahme der Metallschmelze beim Ziehen von Einkristallen nach dem sogenannten Czochralski-Verfahren eingesetzt. Bei diesem Verfahren wird ein Impfkristall mit vorgegebener Orientierungsrichtung in die Schmelze eingetaucht und dann langsam hochgezogen.

15

Impfkristall und Schmelze rotieren dabei gegenläufig. Die Oberflächenspannung zwischen Impfkristall und Schmelze bewirkt, dass mit dem Impfkristall auch ein wenig Schmelze abgezogen wird, die allmählich erkaltet und dadurch zu dem stetig weiterwachsenden Einkristall erstarrt. Bei diesem Ziehprozess unterliegt der Quarzglastiegel hohen mechanischen, chemischen und thermischen Belastungen, denen der Quarzglastiegel über mehrere Stunden ohne merkliche plastische Verformungen standhalten muss. Im Fall einer Siliziumschmelze beträgt die Schmelztemperatur beispielsweise mehr als 1400°C.

20

Um die thermische Stabilität der Quarzglastiegel zu erhöhen ist daher vorgeschlagen worden, diese mit einer Oberflächenschicht aus Cristobalit zu versehen. Der

25

Schmelzpunkt von Cristobalit liegt bei etwa 1720 °C. Ein derartiges Verfahren ist in der EP-A 748 885 beschrieben. Dabei wird die glasige Außenwandung eines handelsüblichen Tiegels aus opakem, blasenhaltigem Quarzglas mit einer chemischen Lösung behandelt, die Substanzen enthält, die eine Entglasung von Quarzglas zu Cristobalit fördern. Als kristallisationsfördernde Substanzen (im

30

folgenden auch als „Kristallisationspromotor“ bezeichnet) werden Bor-, Erdalkali- und Phosphorverbindungen empfohlen. Bevorzugt wird Bariumhydroxid eingesetzt. Beim

T00120 E2420550

Aufheizen des Quarzglasriegels – zum Beispiel während des bestimmungsgemäßen Einsatzes beim Ziehprozess - kristallisiert die vorbehandelte Tiegelwandung unter Bildung von Cristobalit aus, was zu einer höheren mechanischen und thermischen Festigkeit des Quarzglasriegels führt.

- 5 Die mittels des bekannten Verfahrens hergestellten Quarzglasriegel halten langen Prozessdauern beim Ziehen von Silizium-Einkristallen jedoch nur beschränkt stand. Die Stärke der kristallisierten Oberflächenschicht beträgt in der Regel weniger als 1 mm und ist damit relativ dünn. Es hat sich gezeigt, dass nach einer gewissen Zeit eine allmähliche Ablösung der kristallisierten Oberflächenschicht einsetzt, wobei die
- 10 kristallisierte Oberfläche weniger schnell aufgelöst wird als die unbehandelte glasige. Durch das unter der dünner werdenden Cristobalitschicht einsetzende Blasenwachstum abplatzende Cristobaliteilchen gelangen dabei in die Siliziumschmelze und können zu Versetzungen im Silizium-Einkristall führen. Aus diesem Grund ist das bekannte Verfahren bisher für die Herstellung von großen Quarzglasriegeln - die zur
- 15 Aufnahme eines großen Schmelzvolumens vorgesehen sind und daher bestimmungsgemäß langen Prozesszeiten und damit starkem Blasenwachstum standhalten müssen - nicht geeignet.

Darüber hinaus kann beim Transport oder Handling des Quarzglasriegels Kristallisationspromotor abgerieben werden.

- 20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von Quarzglasriegeln mit reproduzierbaren Eigenschaften für lange Standzeiten anzugeben.

Diese Aufgabe wird ausgehend von dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass in die Innenschicht der

- 25 Kristallisationspromotor und eine reduzierend wirkende Substanz eingebracht werden

Das erfindungsgemäße Verfahren weist gegenüber dem eingangs beschriebenen, bekannten Verfahren die folgenden wesentlichen Unterscheidungsmerkmale auf:

1. Erstens wird der Kristallisationspromotor in die Innenschicht eingebracht. Der Kristallisationspromotor ist somit in der Innenschicht enthalten und wirkt derart,
- 30 dass er beim Aufheizen des Quarzglasriegels – etwa beim bestimmungsgemäßen

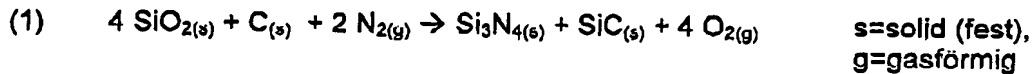
Einsatz – zur Cristobalitbildung führt. Damit einhergehend kommt es zu der bekannten Wirkung der Cristobalitschicht, nämlich zu einer Verfestigung der Innenwandung und damit zu einer Erhöhung der thermischen Stabilität und der chemischen Beständigkeit des Tiegels. Eine unbeabsichtigte Veränderung der Konzentration – etwa durch Abrieb bei Transport oder Handling des Quarzglasriegels – ist ausgeschlossen.

Darüber hinaus erlaubt es das erfindungsgemäße Verfahren, eine vorgegebene Dicke der kristallisierten Innenschicht durch die entsprechende Verteilung und Konzentration des Kristallisationspromotors in der Innenschicht definiert einzustellen. Insbesondere wird auf einfache Art und Weise eine stärkere und stabilere kristallisierte Schicht als bei dem bekannten Verfahren erhalten. Schichtdicken von mehreren Millimetern sind erreichbar. Diese sind halten einem Blasenwachstum länger stand.

2. Zweitens wird in die Innenschicht eine reduzierend wirkende Substanz eingebracht. Die Substanz entfaltet mindestens während des Einbringens in die Innenschicht eine reduzierende Wirkung, die aber auch während des bestimmungsgemäßen Einsatzes des Quarzglasriegels noch fortbestehen oder wieder einsetzen kann. Dies führt zu einem überraschenden Effekt hinsichtlich der Standzeiten des Quarzglasriegels, was im folgenden näher erläutert wird:

Es hat sich nämlich gezeigt, dass während des eingangs erwähnten allmählichen Ablösens der kristallisierten Innenschicht das Blasenwachstum in der Tiegelwandung grundlegende Bedeutung für die Haltbarkeit der kristallisierten Oberfläche hat. In der opaken Tiegelwandung ist eine Vielzahl von Blasen enthalten, in denen auch Gase eingeschlossen sein können. Infolge der hohen Temperatur beim Einsatz des Tiegels und insbesondere bei langen Prozesszeiten kommt es zu einem Wachsen gashaltiger Blasen, was durch die geringe Viskosität des Quarzglases bei diesen Temperaturen erleichtert wird. Wenn eine wachsende Blase eine dünne Cristobalitschicht berührt, führt das zu mechanischen Spannungen und zu lokalen Abplatzungen der Cristobalitschicht, und zwar umso eher, je dünner die Cristobalitschicht ist. Unter der Annahme, dass das Blasenwachstum maßgeblich durch sich bildenden Sauerstoff beeinflusst ist, könnte die dabei ablaufende chemische Reaktion anhand

folgender Gesamtreaktionsgleichung beschrieben werden:



5     Danach bilden sich unter Mitwirkung von Luftstickstoff und Kohlenstoff, der in kleinen Mengen in den Ausgangesubstanzen enthalten ist oder der während des Herstellungsprozesse in die Tiegelwandung eingetragen werden kann, aus jedem Mol Stickstoff das doppelte Volumen an Sauerstoff.

10     Ist jedoch eine reduzierend wirkende Substanz in der Innenschicht vorhanden, reagiert diese - mindestens während des Einbringens in die Innenschicht, vorzugsweise aber während des Ziehprozesses auch noch oder wieder - mit Sauerstoff bzw. dem eingebrachten Stickstoff unter Bildung eines aufoxidierten Feststoffes. Der Feststoff trägt zum Gesamt-Gasvolumen nicht bei. Diese „Getterwirkung“ der reduzierend wirkenden Substanz vermindert somit die durch überschüssigen oder während des Ziehprozesses entstehenden Sauerstoff  
15     verursachte Blasenbildung.

20     Erfindungsgemäß wird die reduzierend wirkende Substanz mindestens bei der Herstellung der Innenschicht erzeugt, so dass sie im Bereich der Innenwandung des Tiegels die beschriebene blasenmindernde Getterwirkung entfaltet. Gerade dort erweist sie sich als wesentlich, weil damit auch das durch Blasenwachstum hervorgerufene Abplatzen von Cristobalit vermieden und somit die Standzeit des Quarzglasriegels verlängert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht somit einerseits eine definierte und reproduzierbare Cristobalitbildung im Bereich der Innenwandung des Quarzglasriegels, und andererseits gewährleistet das Verfahren, dass diese  
25     Cristobalitschicht während des bestimmungsgemäßen Einsatzes des Quarzglasriegels möglichst unbeschädigt erhalten bleibt. Der mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Quarzglasriegel hält daher langen Prozesszeiten stand. Erstmals wird der Einsatz großer Quarzglasriegel – die während ihres Einsatzes besonders langen Prozesszeiten standhalten müssen - mit  
30     kristallisierter Innenschicht ermöglicht, wobei das erfindungsgemäße Verfahren ein

zusätzliches Aufbringen von Kristallisationspromotoren auf der Innenschicht des Quarzglasriegels nicht ausschließt.

Es wird eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, bei welcher mindestens ein Teil des Kristallisationspromotors gleichzeitig zur Bildung der

- 5 reduzierend wirkenden Substanz in die Innenschicht eingebracht wird. Hierbei erfüllt der Kristallisationspromotor beide oben genannten Funktionen, indem er zum einen die Cristobalitbildung im Bereich der Innenwandung beim Wiederaufheizen des Quarzglasriegels fördert und gleichzeitig zur Bildung der reduzierend wirkenden Substanz beiträgt, die durch ihre „Getterwirkung“ das Blasenwachstum mindert, und
- 10 so einen festen Halt der Cristobalitschicht und damit eine lange Standzeit des Quarzglasriegels gewährleistet. Dabei wirkt entweder ein und dieselbe chemische Substanz als Element oder in einer chemischen Verbindung gleichzeitig kristallisationsfördernd und blasenreduzierend – also gleichzeitig als Kristallisationspromotor und als reduzierend wirkende Substanz. Oder es handelt
- 15 sich dabei um eine chemische Verbindung, von der ein Teil eine Wirkung als Kristallisationspromotor und ein anderer Teil eine Wirkung als reduzierend wirkende Substanz im Sinn dieser Erfindung entfaltet.

- Vorzugsweise werden durch Oxidation der reduzierend wirkenden Substanz solche Sauerstoff- oder Stickstoffverbindungen gebildet, die bis zu einer Temperatur von
- 20 mindestens 1450 °C als Feststoff vorliegen. Als reduzierend wirkende Substanzen kommen in erster Linie Metalle oder metallische Verbindungen in Frage, aber auch solche chemischen Verbindungen, die in einer geringeren als ihrer höchsten Oxidationsstufe in die Innenschicht eingebracht werden können. Wesentlich ist, dass die durch Autoxidation der reduzierend wirkenden Substanz entstehenden
- 25 chemischen Verbindungen als Feststoff anfallen und somit zum Gasvolumen innerhalb der Innenschicht und damit zur Blasenbildung nicht beitragen.

- Es hat sich als besonders günstig erwiesen, die reduzierende Wirkung der Substanz dadurch einzustellen, dass reduzierende Bedingungen beim Herstellen der Innenschicht eingestellt werden. Reduzierende Bedingungen beim Herstellen der
- 30 Innenschicht lassen sich besonders einfach durch eine reduzierend wirkende Atmosphäre einstellen. Dadurch ist es möglich, die reduzierend wirkende Substanz aus einer Ausgangssubstanz (chemische Verbindung) zu bilden, die in einer hohen

oder sogar in ihrer höchsten Oxidationsstufe vorliegt, unter der Voraussetzung, dass diese Ausgangssubstanz infolge der reduzierend wirkenden Atmosphäre reduziert wird. Dies ist vor allem bei chemischen Verbindungen der Fall, die leicht ihre Oxidationsstufe wechseln und durch CO reduzierbar sind, wie im Folgenden näher  
5 begründet wird.

- Im Hinblick auf die Einstellung einer reduzierend wirkenden Atmosphäre hat es sich bewährt, die Innenschicht durch Lichtbogenschmelzen unter Einsatz mindestens einer Graphitelektrode herzustellen. Beim Lichtbogenschmelzen wird eine  $\text{SiO}_2$ -haltige Körnung in einen Lichtbogen eingebracht und unter der Wirkung der vom  
10 Lichtbogen erzeugten Gasströmung gegen die Innenwandung des Tiegelbasiskörpers geschleudert und dort aufgeschmolzen. Im Bereich der Graphitelektrode oder der Graphitelektroden herrschen Temperaturen von einigen  $1000^\circ\text{C}$ , so dass der Graphit mit Sauerstoff reagiert, wobei sich aufgrund der hohen Temperatur vorwiegend reduzierend wirkendes Kohlenmonoxid bildet (Boudouard-  
15 Gleichgewicht). Aufgrund der CO-Bildung ergeben sich reduzierende Bedingungen bei der Herstellung der Innenschicht. Für die Bildung der reduzierend wirkenden Substanz in der Innenschicht sind daher sowohl Ausgangssubstanzen, die per se reduzierend wirken, als auch Ausgangssubstanzen, die unter den Bedingungen des Lichtbogenschmelzens reduziert werden, geeignet.
- 20 Unter Berücksichtigung dieser Randbedingung wird die reduzierend wirkende Substanz vorzugsweise aus einer Ausgangssubstanz gebildet, die eines oder mehrere der Elemente Titan, Wolfram, Molybdän, Silizium, Zirkonium oder eine Verbindung dieser Elemente enthält.

- Besonders bevorzugt werden als Ausgangssubstanzen für die reduzierend wirkende  
25 Substanz Bariumtitanat ( $\text{BaTiO}_3$ ) oder Bariumzirkonat ( $\text{BaZrO}_3$ ) in einer Konzentration zwischen 0,003 mol-% bis 0,02 mol-% eingesetzt. Die Konzentrationsangabe bezieht sich auf die Konzentration im Einstreumaterial. Bariumtitanat bzw. Bariumzirkonat tragen als reduzierend wirkende Substanzen im Sinne der Erfindung nicht nur zu einer Blasenreduzierung bei, sondern wirken auch  
30 Kristallisationsfördernd. Außerdem zeichnen sich Barium und Titan sowie Zirkonium durch einen relativ kleinen Verteilungskoeffizienten in Silizium aus. Bei Konzentrationen unterhalb der genannten Untergrenze für den bevorzugten

Konzentrationsbereich wird keine vollständige Kristallisation der Innenschicht erreicht. Dies gilt für den Fall einer Innenschicht aus sehr reinem, synthetischem  $\text{SiO}_2$ . Verunreinigungen im  $\text{SiO}_2$  der Innenschicht fördern in der Regel die Cristobalitbildung, so dass bei verunreinigtem  $\text{SiO}_2$  eine vollständige Kristallisation der Innenschicht auch bereits bei einem  $\text{BaTiO}_3$ - oder  $\text{BaZrO}_3$ -Gehalt von weniger als 0,003 mol-% zu erwarten ist. Die angegebene Obergrenze des bevorzugten Konzentrationsbereichs ergibt sich aus dem Umstand, dass die Innenschicht während des Tiegeleinsatzes allmählich aufgelöst wird, so dass die darin enthaltenen Substanzen in die Metallschmelze gelangen und diese verunreinigen können.

- 5  
10 Besonders bevorzugt wird ein Konzentrationsbereich für Bariumtitanat bzw. Bariumzirkonat, der zwischen 0,005 mol-% bis 0,01 mol-% liegt.

Alternativ oder ergänzend dazu hat sich der Einsatz von Titansilizid und/oder Wolframsilizid in einer Konzentration zwischen 0,002 mol-% bis 0,5 mol-% als reduzierend wirkende Substanz als günstig erwiesen. Aufgrund des Siliziumanteils tragen Silizide weniger zur Verunreinigung einer Siliziumschmelze bei. Die angegebene Unter- bzw. die Obergrenze für den bevorzugten Konzentrationsbereich ergeben sich aus den oben für das Bariumtitanat erläuterten Erwägungen. Besonders bevorzugt wird ein Konzentrationsbereich für Titansilizid und/oder Wolframsilizid, der zwischen 0,004 mol-% bis 0,4 mol-% liegt.

- 15  
20 Daneben erweisen sich Bariumsilizide insbesondere im Hinblick auf eine hohe kristallisationsfördernde Wirkung bei gleichzeitig möglichst geringer Verunreinigung der Siliziumschmelze als besonders geeignete reduzierend wirkende Substanz in der Innenschicht. Allerdings sind Bariumsilizide nicht stabil an feuchter Luft und erfordern daher einen Einsatz unter Schutzgasatmosphäre.

- 25  
30 Insgesamt wird insbesondere für die nachfolgenden genannten Metalle eine Eignung als reduzierend wirkende Substanz und damit einhergehend eine blasenreduzierende Gatterwirkung erwartet; W, Mo, Ba, Ti, Ga, Ge, In, Sn, Tl, Pb, Zr, Si, Erdalkalimetalle, Seltenerdmetalle und Fe, ebenso wie für unter den Bedingungen des Kristallziehprozesses per se reduzierend wirkende chemische Verbindungen in Form von Hydriden, Nitriden, Siliziden. Auch chemische Verbindungen in Form von Oxiden, Carbonaten, Titanaten, Zirkonaten, Wolframat, Molybdaten, Ferraten, Cobaltaten, Nickelaten, Vanadaten, Niobaten, Tantalaten und Chromaten sind unter der

Voraussetzung einer reduzierenden Atmosphäre bei der Herstellung der Innenschicht als Ausgangssubstanzen für die Bildung einer reduzierend wirkenden Substanz im Sinne dieser Erfindung geeignet, wie oben erläutert wurde.

- 5 Von den genannten chemischen Verbindungen zeigen insbesondere die Kationen der Erdalkalimetalle und Oxide der Seltenerdmetalle sowie Ti, Al und Zr auch eine kristallisationsfördernde Wirkung in Quarzglas.

Es hat sich auch bewährt, reduzierend wirkende Substanzen in Form von Oxiden oder oxidische Verbindungen wie Ferraten, Wolframaten, Molybdaten, Nickelaten, Vanadaten, Niobaten, Tantalaten in nicht vollständig aufoxidierte Form einzusetzen.

- 10 Die reduzierend wirkende Substanz kann in fester, flüssiger oder gasförmiger Form in die Innenschicht eingebracht werden. Als besonders günstig hat es sich jedoch erwiesen, die Innenschicht mittels  $\text{SiO}_2$ -Körnung zu erzeugen, die die reduzierend wirkende Substanz oder einen Ausgangsstoff zur Bildung derselben in Form eines Dotierstoffs enthält. Dadurch wird eine besonders homogene und insbesondere eine definierte Verteilung der Substanz innerhalb der Innenschicht gewährleistet. Als 15 Dotierstoff kann die reduzierend wirkende Substanz oder der Ausgangsstoff dafür in einer beliebigen Oxidationsstufe vorliegen, solange sichergestellt ist, dass beim Einbringen der Substanz in die Innenschicht eine reduzierende Wirkung erreicht wird.

- Es hat sich auch bewährt, gleichzeitig mehrere reduzierend wirkende oder die 20 Cristobalitbildung fördernde Substanzen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung in die Innenschicht einzubringen. Durch die freie Auswahl und Dosierung unterschiedlich wirkender Substanzen wird eine gleichzeitige Optimierung im Hinblick auf Getterwirkung und Cristobalitbildung vereinfacht.

- Die reduzierend wirkende Substanz kann über die Tiegelwandung und insbesondere 25 über die Dicke der Innenschicht gesehen, einen homogenen Konzentrationsverlauf aufweisen. Es hat sich aber auch als günstig erwiesen, in der Innenschicht einen Konzentrationsgradienten der reduzierend wirkenden Substanz einzustellen. Dabei zeigt die reduzierend wirkende Substanz über der Innenschicht einen Konzentrationsgradienten, mit einer vorzugsweise von Innen nach Außen 30 ansteigenden Konzentration. Beim Ablösen von Cristobalit von der Innenschicht gelangt so möglichst wenig der reduzierend wirkenden Substanz in die



Metallschmelze. Da beim Kristallziehprozess an der Innenwandung höhere Temperaturen als im Inneren der Tiegelwandung herrschen, genügt auch eine geringere Konzentration des Kristallisationspromotors (in Form der reduzierend wirkenden Substanz) für die Ausbildung einer dichten Cristobalitschicht. Andererseits entfaltet die reduzierend wirkende Substanz im Bereich der blasenhaltigen Außenschicht des Quarzglaslegels eine stärkere „Getterwirkung“ aufgrund ihrer höheren Konzentration in diesem Bereich.

Vorzugsweise wird als Kristallisationspromotor  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in einer Konzentration zwischen 0,15 und 0,5 mol-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 0,3 mol-%, eingesetzt. Die Konzentration an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Einstellung einer vollständigen Kristallisation der Innenschicht ist überraschend hoch, was auf die geringe Kristallisationsneigung der Innenschicht aufgrund ihrer hohen Reinheit zurückzuführen ist.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

In einem ersten Verfahrensschritt wird ein Tiegelbasiskörper nach dem bekannten Verfahren hergestellt. Hierzu wird kristalline Körnung aus natürlichem Quarz mit einer Korngröße im Bereich von 90  $\mu\text{m}$  bis 315  $\mu\text{m}$  mittels Heißchlorierung gereinigt und in eine Metallform eingefüllt, die um ihre Längsachse rotiert. Unter der Wirkung der Zentrifugalkraft und Zuhilfenahme einer Schablone wird aus der Schüttung an der Innenwandung der Metallform eine rotationssymmetrische, gleichmäßig dicke Quarzkörnungs-Schicht geformt.

In einem zweiten Verfahrensschritt wird auf der Innenwandung der Quarzkörnungs-Schicht mittels des sogenannten „Lichtbogenschmelzens“ eine transparente Innenschicht erzeugt. Hierzu wird unter anhaltender Rotation hochreine  $\text{SiO}_2$ -Körnung in die Metallform eingestreut und mittels eines Lichtbogens, der von oben in die Metallform abgelenkt wird, erweicht, gegen die Innenwandung des Tiegelbasiskörpers geschleudert und darauf aufgeschmolzen. An der Innenwandung wird eine Maximaltemperatur von über 2100°C erreicht. Es bildet sich eine nach außen, in Richtung auf die Metallform, fortschreitende Schmelzfront, in deren Folge die Innenschicht zu einem transparentem Quarzglas erschmolzen und die Quarzkörnungs-Schicht zu dem Tiegelbasiskörper aus opakem Quarzglas gesintert wird. Das Erschmelzen wird beendet bevor die Schmelzfront die Metallform erreicht.

Der Lichtbogen wird unter Atmosphärenbedingungen ( an Luft) durch drei Graphitelektroden gezündet. Durch Abbrand von Graphit bilden sich  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$ , wobei aufgrund der hohen Temperaturen von mehreren tausend Grad Celsius das Boudouard-Gleichgewicht deutlich zu Gunsten der  $\text{CO}$ -Bildung verschoben ist, so  
5 dass sich im Bereich des Lichtbogens eine reduzierende Atmosphäre einstellt.

Dabei werden in die Innenschicht eine reduzierend wirkende Substanz und ein Kristallisationspromotor im Sinne der vorliegenden Erfindung eingebracht. Die Herstellung der Innenschicht und das Einbringen des Kristallisationspromotors und der reduzierend wirkenden Substanz werden nachfolgend anhand von  
10 Ausführungsbeispielen näher erläutert:

#### Beispiel 1:

$\text{SiO}_2$ -Körnung wird mit 0,1 Gew.-% eines  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Pulvers vermischt und aus der Mischung mittels des sogenannten „Einstreuverfahrens“ unter Einsatz eines  
15 Lichtbogens eine transparente Innenschicht auf einem opaken Tiegelbasiskörper erzeugt. Die Innenschicht erstreckt sich über den gesamten Tiegelbasiskörper und hat eine Dicke von 2 mm.

Die so erzeugte Innenschicht wurde anschließend einem sogenannten „Vacuum-Bake-Test“ unterzogen, wobei die Druck- und Temperaturbedingungen beim  
20 Kristallziehprozess simuliert werden. Diese Probe wurde mit einer Vergleichsprobe, bei welcher die Innenschicht unter Einsatz eines Lichtbogens, aber ohne Zugabe eines Dotierstoffs erschmolzen wurde, verglichen. Im Vergleich zu dieser Probe wurde bei der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -dotierten Innenschicht ein deutlich geringeres Blasenwachstum im Bereich der Innenschicht beobachtet, während die Oberfläche der Innenschicht  
25 Cristobalitbildung zeigte.

Ähnliche Versuche wurden mit den in Spalte 1 der Tabelle 1 genannten Substanzen durchgeführt. Die Konzentration dieser Substanzen in der Innenschicht war jeweils homogen verteilt und lag in der Regel bei 0,1 Mol-%. Sofern sich für die Einstellung der blasenreduzierenden Wirkung oder der kristallisationsfördernden Wirkung

Konzentrationen in einem anderen Konzentrationsbereich als günstig erwiesen haben, wird dieser für die jeweilige Substanz in Tabelle 1 in Klammern angegeben.

Tabelle 1

5 „Ausgangssubstanzen zur Bildung reduzierender Substanzen und Kristallisationspromotoren“

Substanz / Verbindung	Wirkung	
	Blasenreduzierung	Cristobalitbildung
W	Ja	Nein
Mo	Ja	Nein
WSi <sub>2</sub>	Ja (0,002 – 0,5 mol%)	Nein
TiSi <sub>2</sub>	Ja (0,002 – 0,5 mol%)	Nein
BaCO <sub>3</sub>	Kein Blasenwachstum feststellbar	Ja (0,003 – 0,02 mol%)
BaTiO <sub>3</sub>		Ja (0,003 – 0,02 mol%)
BaZrO <sub>3</sub>		Ja (0,003 – 0,02 mol%)
BaWO <sub>4</sub>		Ja (0,003 – 0,02 mol%)
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ja	Wenig
TiO <sub>2</sub>	Ja	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nein	Ja (0,15 bis 0,5 mol-%)
ZrO <sub>2</sub>	Kein Blasenwachstum feststellbar	Ja

Durch Zugabe von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird lediglich eine Cristobalitbildung im Bereich der Innenschicht erzeugt, jedoch keine Verringerung des Blasenwachstums erreicht.

Tabelle 1

Diese Substanz ist zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens somit nur in Verbindung mit einer reduzierend wirkenden Substanz geeignet. Die Konzentration an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Einstellung einer vollständigen Kristallisation ist überraschend hoch; der besonders bevorzugte Konzentrationsbereich liegt hier zwischen 0,2 und 0,3 mol-%.

5 Dies wird auf die hohe Reinheit der eingesetzten  $\text{SiO}_2$ -Körnung zurückgeführt.

Die Metalle Wolfram und Molybdän und deren in der Tabelle 1 genannten metallischen Verbindungen ( $\text{WSi}_2$ ) zeigen eine deutliche blasenreduzierende Wirkung, wogegen hier die kristallisationsfördernde Wirkung fehlt. Diese Substanzen sind zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens somit nur in Verbindung mit einem geeigneten Kristallisationspromotor geeignet. Hinsichtlich Molybdän ist anzumerken, dass einige Oxidverbindungen dieses Metalls mit hoher Oxidationsstufe (insbesondere  $\text{MoO}_3$ ) bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen flüchtig sind und sich nachteilig auf die Blasenreduktion auswirken können. Unter reduzierende Bedingungen ist es aber einfach zu gewährleisten, dass metallisches Molybdän in die Innenschicht gelangt, bei dessen Oxidation solche Oxide oder Nitride entstehen, die bei der Temperatur der Siliziumschmelze fest sind.

Beim Einbringen von  $\text{TiO}_2$  unter den reduzierenden Bedingungen des Lichtbogenschmelzens wurde eine blasenreduzierende Wirkung beobachtet, die auf die Bildung von Suboxiden des  $\text{TiO}_2$  zurückzuführen ist. Außerdem zeigt sich eine geringfügige Cristobalitbildung, von der aber zu erwarten ist, dass sie durch höhere  $\text{TiO}_2$ -Dotierungen bei der Herstellung der Innenschicht verstärkt werden kann.

#### Beispiel 2:

Zur Herstellung einer Innenschicht bei einem Quarzglasiegel wird  $\text{SiO}_2$ -Körnung mit 0,5 Gew.-% eines  $\text{BaTiO}_3$ -Pulvers vermischt und aus der Mischung - wie in Beispiel 1 anhand von  $\text{SiO}_2$ -Körnung beschrieben - mittels des sogenannten „Einstreuverfahrens“ eine transparente Innenschicht unter Einsatz eines Lichtbogens erzeugt. Auch diese Innenschicht erstreckt sich über den gesamten Tiegelbasiskörper und hat eine Dicke von 3 mm.

Die so erzeugte Innenschicht wurde einem Kristallisationstest unterzogen, wobei die

Temperaturbedingungen der Aufschmelzphase zu Beginn der Kristallzucht simuliert werden. Dabei wurde eine sehr ausgeprägte Kristallisation der Innenschicht gefunden, die die Ermittlung der Wirkung auf das Blasenwachstum erschwerte. Soweit unter diesen Bedingungen messbar fand kein wesentliches Blasenwachstum statt. Die Konzentration an  $\text{BaTiO}_3$  hat sich jedoch als unnötig hoch erwiesen.

**Beispiel 3:**

- Daher wurde in einem weiteren Versuch zur Herstellung einer Innenschicht bei einem Quarzglasiegel die eingesetzte  $\text{SiO}_2$ -Körnung lediglich mit 0,01 mol-% (etwa 0,05 Gew.-%) eines  $\text{BaTiO}_3$ -Pulvers vermischt und aus der Mischung - wie in Beispiel 2 anhand von  $\text{SiO}_2$ -Körnung beschrieben - mittels des sogenannten „Einstreuverfahrens“ eine transparente Innenschicht unter Einsatz eines Lichtbogens erzeugt. Auch diese Innenschicht erstreckt sich über den gesamten Tiegelbasiskörper und hat eine Dicke von 3 mm.
- Die so erzeugte Innenschicht wurde einem Kristallisationstest unterzogen. Dabei wurde eine nahezu vergleichbare Kristallisation der Innenschicht gefunden, die qualitativ als optimal eingestuft werden konnte.

**Beispiel 4:**

- Zur Herstellung einer Innenschicht bei einem Quarzglasiegel wird  $\text{SiO}_2$ -Körnung mit 0,005 mol-% eines  $\text{BaWO}_4$ -Pulvers vermischt und aus der Mischung - wie in Beispiel 1 anhand von  $\text{SiO}_2$ -Körnung beschrieben - mittels des sogenannten „Einstreuverfahrens“ eine transparente Innenschicht unter Einsatz eines Lichtbogens erzeugt. Auch diese Innenschicht erstreckt sich über den gesamten Tiegelbasiskörper und hat eine Dicke von 3 mm.

Die so erzeugte Innenschicht wurde einem Kristallisationstest unterzogen. Dabei wurde eine vergleichbare Kristallisation der Innenschicht wie in Beispiel 3 gefunden. Es ergab sich ein deutlich geringes Blasenwachstum als bei der Vergleichsprobe.

**Beispiel 5:**

Zur Herstellung einer Innenschicht bei einem Quarzglasiegel wird  $\text{SiO}_2$ -Körnung mit 0,01 mol-% eines  $\text{TiSi}_2$ -Pulvers vermischt und aus der Mischung - wie in Beispiel 1 anhand von  $\text{SiO}_2$ -Körnung beschrieben - mittels des sogenannten

- 5 „Einstreuverfahrens“ eine transparente Innenschicht unter Einsatz eines Lichtbogens erzeugt. Auch diese Innenschicht erstreckt sich über den gesamten Tiegelbasiskörper und hat eine Dicke von 3 mm.

Die so erzeugte Innenschicht wurde einem „Vacuum- Bake-Test“ unterzogen. Dabei wurde eine deutliche Verringerung des Blasenwachstums gefunden.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Quarzglasriegels, in dem ein Tiegelbasiskörper mindestens teilweise mit einer Innenschicht versehen wird, in welcher unter Einsatz eines Kristallisationspromotors eine Cristobalitbildung herbeigeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass in die Innenschicht der Kristallisationspromotor und eine reduzierend wirkende Substanz eingebracht werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Teil des Kristallisationspromotors gleichzeitig zur Bildung der reduzierend wirkenden Substanz in die Innenschicht eingebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass durch Oxidation der reduzierend wirkenden Substanz solche Sauerstoff- oder Stickstoffverbindungen gebildet werden, die bis zu einer Temperatur von mindestens 1450 °C als Feststoff vorliegen.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die reduzierende Wirkung der Substanz durch reduzierende Bedingungen beim Herstellen der Innenschicht eingestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Innenschicht durch Lichtbogenschmelzen unter Einsatz mindestens einer Graphitelektrode hergestellt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die reduzierend wirkende Substanz aus einer Ausgangssubstanz gebildet wird, die eines oder mehrere der Elemente Titan, Wolfram, Molybdän, Silizium, Zirkonium oder eine Verbindung dieser Elemente - bevorzugt eine Erdalkalimetallverbindung dieser Elemente - enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangssubstanz für die reduzierend wirkende Substanz Bariumtitanat oder Bariumzirkonat in einer Konzentration zwischen 0,003 mol-% bis 0,02 mol-% im Einstreumaterial eingesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass Bariumtitanat oder Bariumzirkonat in einer Konzentration zwischen 0,005 mol-% bis 0,01 mol-% eingesetzt wird.
- 5 9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als reduzierend wirkende Substanz Titansilizid und/oder Wolframsilizid in einer Konzentration zwischen 0,002 mol-% bis 0,5 mol-% eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass Titansilizid oder Wolframsilizid in einer Konzentration zwischen 0,004 mol-% bis 0,4 mol-% eingesetzt werden.
- 10 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als reduzierend wirkende Substanzen Oxide oder oxidische Verbindungen, insbesondere Ferrate, Wolframate, Molybdate, Nickelate, Vanadate, Niobate, Tantalate in nicht vollständig aufoxidierte Form eingesetzt werden.
- 15 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Innenschicht mittels  $\text{SiO}_2$ -Körnung erzeugt wird, die die reduzierend wirkende Substanz oder einen Einsatzstoff zur Bildung der reduzierend wirkenden Substanz in Form eines Dotierstoffs enthält.
- 20 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass gleichzeitig mehrere reduzierend wirkende Substanzen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung in die Innenschicht eingebracht werden.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Innenschicht ein Konzentrationsgradient der reduzierend wirkenden Substanz eingestellt wird.
- 25 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Kristallisationspromotor  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in einer Konzentration zwischen 0,15 und 0,5 mol-%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,3 mol-% eingesetzt wird.



**Patentanmeldung****Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG****Verfahren zur Herstellung eines Quarzglasziegels**

5

**Zusammenfassung**

Es ist ein Verfahren zur Herstellung eines Quarzglasziegels bekannt, bei dem ein Tiegelbasiskörper mindestens teilweise mit einer Innenschicht versehen wird, in welcher unter Einsatz eines Kristallisationspromotors eine Cristobalitbildung herbeigeführt wird. Um hiervon ausgehend ein kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von Quarzglasziegeln mit reproduzierbaren Eigenschaften für lange Standzeiten anzugeben, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, dass in die Innenschicht der Kristallisationspromotor und eine reduzierend wirkende Substanz eingebracht werden.

T 001 20 " 2 120550